



FI0000992608

(B) (11) KUULUTUSJULKAISSU
UTLAGGNINGSSKRIFT

99260

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 26.01.1998

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 09K 5/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökaning	960971
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	01.03.96
(24) Alkupäivä - Löpdag	01.03.96
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	02.09.97
(44) Nähtäväksipanoni ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.10.97

(71) Hakija - Sökande

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Ilves, Antti, Kornetinkatu 1 as. 44, 53810 Lappeenranta, (FI)
2. Lindström, Matti, Kuusimäenkatu 1 A, 53810 Lappeenranta, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy, Yrjönkatu 30, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Lämmönsiirtoneste
Värmeöverföringsvätska

(56) Viitejulkaisut - Anförläda publikationer

US A 4704220 (C 09K 5/00), WO A 87/03895 (C 09K 5/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on lämmönsiirto-/jäähdyneste-alhaisia lämpötiloja varten. Lämmönsiirto-/jäähdynesteen sisältää 15...50 % trimetylglyysiiniä ja 50...85 % vettä. Keksinnön lämmönsiirtoneste on ympäristöystävällinen ja myrkytön, sillä on hyvät lämmönsiirto-ominaisuudet ja se soveltuu esim. elintarviketeollisuuden tarpeisiin ja aurinkokeräimiin.

Uppfinningen avser en värmeöverförings-/kylvätska för låga temperaturer. Värmeöverförings-/kylvätskan innehåller 15...50 % trimetylglycin och 50...85 % vatten. Värmeöverföringsvätskan enligt uppfinningen är miljövänlig och giftfri, den har goda värmeöverföringsegenskaper och den lämpar sig för t.ex. livsmedelsindustrins behov och solceller.

Lämöönsiirtoneste
Värmeöverföringsvätska

5

Keksinnön kohteena on lämöönsiirto-/jäähdynesteen laajalle käyttöalueelle erityisesti sellaisiin lämöönsiirtokohdeisiin, joissa edellytetään ympäristöystävällisyyttä ja terveydellisiä näkökohtia, esim. myrkyttömyyttä ja laajaa lämpötila-aluetta.

10

Lämöönsiirto-/jäähdynesteen käytetään yleisesti sekä teollisuudessa, talotekniikassa, kylmäkoneissa ja moottorisovellutuksissa.

Lämöönsiirto-/jäähdynesteenille on tärkeää hyvät lämöönsiirto-ominaisuudet. Tämä edellyttää hyvää ominaislämpökapasiteettia, lämmönjohtavuutta ja pumppausominaisuksia. Matala viskositeetin arvo alhaisissa lämpötiloissa on tyypillistä lämöönsiirtonesteenille, koska tällöin pystytään neste saamaan turbulenttiseen virtaukseen pienemmällä pumppaus-teholla.

20

Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi lämöönsiirtonesteen tärkeitä ominaisuuksia usein ovat myös ympäristöystävällisyys ja myrkyttömyys, varsinkin elintarviketeollisuuden ja käyttöveden lämmityskohdeissa. Lämöönsiirtoneste ei saa olla haitaksi prosessoitavalle tuotteelle millään tavalla. Nesteen pienet vuodot prosessiin voisivat näin ollen aiheuttaa vakaviakin onnettomuuksia. Tämän takia nesteen myrkyttömyys on eräs ratkaisevimpia tekijöitä.

Tyypillisimmät nestet ovat orgaaniset ja vesipitoiset lämöönsiirto-/jäähdynesteen. Orgaanisten nesteen ongelmana on niiden käytön hankaluus ja myrkyllisyys. Vesi on useimmita ominaisuksiltaan lähes täydellinen lämöönsiirtoneste. Sillä on hyvät lämöönsiirto- ja pumppausominaisuudet. Lisäksi vesi on täysin myrkytön ja vaaraton ympäristölle. Lisäksi sillä ei ole minkäänlaisia syttymisominaisuksia. 35 Veden suurin haitatekijä onkin sen suppea käyttölämpötila-alue. Vesi tunnetusti jäättyy jo 0°C:ssa ja se kiehuu 100°C:ssa. Lisäksi vesi aiheuttaa korroosiota, varsinkin rautapitoisten aineiden yhteydessä.

Alhaisissa lämpötiloissa käytettävien tunnettujen lämmönsiirtonesteiden tekniikan tason osalta voidaan viitata esim. EP-hakemusjulkaisuun 0641849, jossa on esitetty lämmönsiirtonestekostumus, joka käsittää alkyylimetyylisiloksaaninestettä tai alkyylimetyylisiloksaaninesteiden 5 ja erilaisten trimetyylisilyyllä päättettyjen polydiorganosiloksaaniin perustuvien nesteiden yhdistelmää.

- Tyypillisimmät vesipohjaiset lämmönsiirtonesteet ovat etyleeniglykolin, propyleeniglykolin ja etanolin vesiseokset. Etyleeniglykoli on eräs 10 tunnetuimmista lämmönsiirtonesteistä ja sitä käytetään varsinkin autoteollisuuden käyttökohteissa. Etyleeniglykolin käytön haittamuolena on kuitenkin aineen myrkyllisyys ja vähäisempi ympäristöystävällisyys. Propyleeniglykolia käytetäänkin useasti etyleeniglykolin sijasta käyttökohteissa, joissa tarvitaan myrkyttömämpiä ominaisuuksia. Vaikka 15 propyleeniglykoli on suhteellisen myrkytön, se on kuitenkin ympäristöä saastuttava aine. Propyleeniglykolin eräs haittamuoli on sen suuri viskositeetin kasvu alhaisissa lämpötiloissa, joka nostaa pumppaustehon tarvetta.
- 20 Etanolin myrkyttömyys etyleeniglykoliin verrattuna on etuna sen käytölle, mutta etanolin käytön haittana on suuri haihtuvuus ja sen seurauskena tulipaloherkkyys ja viskositeetin suuri kasvu alhaisissa lämpötiloissa, joka on kuitenkin edullisempi kuin propyleeniglykoleilla. Tästä syystä etanolili on yleisesti käytetty aine jäähdytysnesteenä laboratorioissa ja myrkyttömyyttä vaativissa oloissa. Kuitenkin etanolin käytöllä on ongelmana sen vaatimat terveysviranomaisten vaatimat lupa-asiat, jotka vaikeuttavat nesteen käyttöä.

Korroosio, varsinkin glykoleilla, on pakottanut etsimään kalliita ja 30 tehokkaita inhibiittoreita korroosiota vastaan. Korroosio-inhibiittoreiden koostumuksen ja pitoisuuden seuranta on vaikeaa. Yleensä tehokas inhibiittori tekee muuten hyvin myrkyttömästä nesteestä myrkyllisen. Tyypillisesti monimutkaiset liuokset nostavat lopullisen liuoksen kustannuksia.

Korroosioinhibiittoreihin liittyvän tekniikan tason osalta voidaan viitata EP-hakemusjulkaisuun 0369100, jossa on esitetty lämmönsiirtoneste, joka sisältää dikarboksylyihapposeosta korroosioinhibitorina ja jossa jäähdytysnestekostumus käsittää veteen liukenevaa nestemäistä alkoholia jäätymispisteen alentamiseksi, jona on käytetty esim. etyleeniglykolia ja glykolin ja dietyleeniglykolin seosta.

Keksinnön päämäääränä on saada aikaan lämmönsiirto-/jäähdytysneste, jossa tekniikan tasosta tunnettujen ratkaisujen ongelmat ja epäkohdat 10 on eliminoitu tai ainakin olennaisesti minimoitu.

Keksinnön tarkoituksena on saada aikaan alhaisissa lämpötiloissa käytettäväksi soveltuva lämmönsiirto-/jäähdytysneste, joka on terveydellisesti ja ympäristöllisesti turvallinen ja teknisesti taloudellinen 15 käyttää.

Keksinnön mukaiselle lämmönsiirto-/jäähdytysnesteelle on pääasiallisesti tunnusomaista se, että se sisältää 15...50 % trimetyylglysiiniä tai sen johdannaista ja 50...85 % vettä. Tyypillisin eksinnön mukainen 20 jäähdytysneste sisältää trimetyylglysiiniä 35 %.

Edullinen yhdiste käytettäväksi lämmönsiirtonesteen komponenttina on trimetyylglysiini tai trimetyylglysiinihydraatin suolat. Erityisen edullinen on trimetyylglysiini eli betaiini. Tätä on mahdollista valmistaa eristämällä sitä luonnossa esiintyvistä tuotteista, esim. soke-rijuurikkaasta, joka mahdollistaa biologisperäisen, elinkaariketjulta 25 edullisen lämmönsiirtonesteen valmistuksen.

Keksinnön mukaisen lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen etuna on sen myrkytömyys ja yksinkertaisuus. Sen fysikaaliset ominaisuudet ovat samat kuin glykoliliuoksilla. Keksinnön mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste soveltuu käytettäväksi lämpötiloissa -50...+100°C. Edullinen käyttölämpötila-alue lämpöpumpuissa ja kylmäkoneissa on -40...+70°C. Lisäksi eksinnön mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste kestää aurinkokeräimis-35 sä toisinaan tapahtuvia kiehahtamisia.

Keksinnön mukaisen lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen kanssa voidaan käyttää tavanomaisia, kulloinkin tarpeellisia korroosioinhibiittoreita, stabilointi- ja merkitsemisaineita, jotka ovat alalla hyvin tunnettuja.

5

- Keksinnön mukainen lämmönsiirto-/jäähdytys neste on tunnettuja jäähdytysnesteitä myrkyttömämpi ja ympäristöystäväallisempi. Sitä ei luokittelua ongelmajätteeksi ja sen helppo hävittäminen alentaa kustannuksia.
- 10 Keksinnön mukaisen lämmönsiirtonesteen jätteen käsittely ei vaadi erityisiä toimenpiteitä, se voidaan imeytytä maahan tai laskea viemäriin, kun taas tekniikan tason mukaisissa ratkaisuissa käytetyt etyleeni-, propyleeniglykolit ja etanolit joko ongelmajätelaitoksella tai viranomaisten valvonnassa.
- 15 Keksinnön mukainen lämmönsiirto-/jäähdytys neste soveltuu käytettäväksi erilaisissa sovelluksissa, erityisesti sellaisissa, joissa lämpötilat ovat alhaisia ja edellytetään ympäristöystäväillisyyttä ja myrkyttömyyttä, esim. elintarviketeollisuuden tarpeisiin. Sovellutuksista mainitakoon aurinkolämpöjärjestelmät, lämpöpumput, kylmäkoneet, ilmanvaihto-
20 ja ilmastointilaitteet, joissa erityisesti lämpöä tai kylmyyttä otetaan talteen poistoilmasta ja siirretään tuloilmaan. Eräänä sovelluksena voidaan myös mainita aurinkokeräimet.

Esimerkki I

25

Liuosten myrkyllisyyttä on arvioitu kirjallisuudesta saatujen LD₅₀-arvojen perusteella. Käytetyt LD₅₀-arvot on testattu rotilla oraalisesti. Arvot on esitetty taulukossa I.

30

Taulukko I

Aine	LD ₅₀ /mg/kg
Etyleeniglykoli	4 700
Propyleeniglykoli	20 000
Etanolili	7 060
Trimetyylygliciini	11 179

10 Esimerkki II

Liuosten viskositeetin arvoja on vertailtu taulukossa II samoissa pitoisuksissa. Taulukossa III on vertailtu jäätymispistettä -15°C vastavassa pitoisuudessa. Jäätymispisteenä on lämpötila, jossa ensimmäiset 15 kiteet muodostuvat liuokseen.

Taulukko II

Neste	Pitoisuus p-%	Kinemaattinen viskositeetti mm ² /s			
		20°C	0°C	-10°C	-20°C
Lämpötila					
Etyleeniglykoli	50	3,48	7,40	11,7	19,6
Propyleeniglykoli	50	6,44	18,70	38	87
Etanolili	50	3,10	7,22	12,20	23
Trimetyylygliciini	50	5,90	12,80	21,50	38

Taulukko III

	Neste	Pitoisuus p-%	Kinemaattinen viskositeetti mm ² /s			
			20°C	0°C	-10°C	-15°C
	Lämpötila					
5	Etyleeniglykoli	30,5	2,1	4,3	6,5	8,2
	Propyleeniglykoli	33	3,3	7,8	14,4	20
	Etanolili	24,5	2,5	5,9	10,9	15,8
10	Trimetyyli-glyysiini	35	2,1	5,1	11	17,2

Esimerkki III

15 Jäätymispisteen alenema eri liuoksilla 50 p-% liuoksilla on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

	Neste	Jäätymispiste 50 p-% liuoksella / °C
20	Etyyliglykoli	-35
	Propyyliglykoli	-34
	Etanolili	-38
	Trimetyyliglyysiini	-43

25

Keksintöä on edellä selostettu vain eräisiin sen edullisiin esimerkkeihin viitaten, joiden yksityiskohtiin eksintöä ei ole kuitenkaan tarkoitus mitenkään ahtaasti rajoittaa. Monet muunnokset ja muunnelmat ovat mahdollisia seuraavien patenttivaatimuksien määrittelemän eksintöön nöllisen ajatuksen puitteissa.

Patenttivaatimuksset

1. Lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää 15...50 % trimetyyliglysiiniä tai sen 5 johdannaisia ja 50...85 % vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää trimetyyliglysiinihydraatin suoloja.

10

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää 30...40 % trimetyyliglysiiniä ja 60...70 % vettä.

15 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää noin 35 % trimetyyliglysiiniä ja noin 65 % vettä.

20 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen käyttölämpötila-alue on -50...+100°C.

25 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen käyttölämpötila-alue on -40...+70°C.

30 7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen lämmönsiirto-/jäähdytysneste, tunnettu siitä, että lämmönsiirto-/jäähdytysneste sisältää biologisperäistä trimetyyliglysiiniä.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen lämmönsiirto-/jäähdytysnesteen käyttö aurinkojärjestelmissä, lämpöpumpuissa, kylmäkoneissa, ilmanvaihto- ja ilmastointilaitteissa.

Patentkrav

1. Värmeöverförings-/kylvätska, kännetecknade därav, att
värmeöverförings-/kylvätskan innehåller 15...50 % trimetylglycin eller
5 derivat av denna och 50...85 % vatten.
2. Värmeöverförings-/kylvätska enligt patentkrav 1, kännetecknade därav, att värmeöverförings-/kylvätskan innehåller salter av trimetylglycinhydrat.
10
3. Värmeöverförings-/kylvätska enligt patentkrav 1, kännetecknade därav, att värmeöverförings-/kylvätskan innehåller 30...40 % trimetylglycin och 60...70 % vatten.
- 15 4. Värmeöverförings-/kylvätska enligt patentkrav 1, kännetecknade därav, att värmeöverförings-/kylvätskan innehåller ca 35 % trimetylglycin och ca 65 % vatten.
5. Värmeöverförings-/kylvätska enligt något av föregående patentkrav,
20 kännetecknade därav, att användningstemperaturområdet av värmeöverförings-/kylvätskan är -50...+100°C.
...
6. Värmeöverförings-/kylvätska enligt något av föregående patentkrav, kännetecknade därav, att användningstemperaturområdet av
25 värmeöverförings-/kylvätskan är -40...+75°C.
...
7. Värmeöverförings-/kylvätska enligt patentkrav 3, kännetecknade därav, att värmeöverförings-/kylvätskan innehåller trimetylglycin av biologiskt ursprung.
30
8. Användning av värmeöverförings-/kylvätskan enligt patentkrav 1 i solsystem, värmepumpar, kylmaskiner, ventilations- och konditioneringsanordningar.